

CARBON MATERIAL

Patent number: JP2003201108

Publication date: 2003-07-15

Inventor: HWANG CHIAN-LIANG; TEI KETSU; CHIANG JIH-SHUN

Applicant: IND TECHNOL RES INST

Classification:

- **international:** C01B31/02; B01J23/755

- **european:**

Application number: JP20020272139 20020918

Priority number(s):

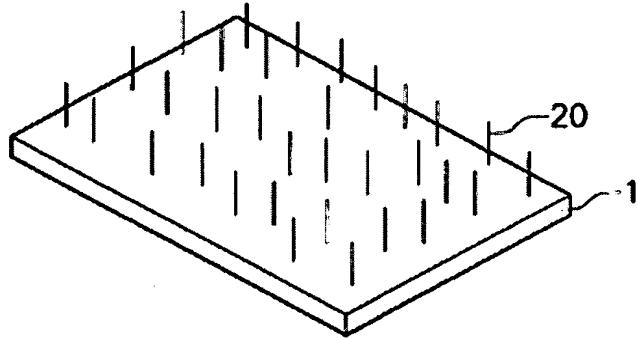
Also published as:

 US2003072942 (A)

Abstract of JP2003201108

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a carbon material which is uniformly dispersed when being mixed with other material and to provide a production method thereof.

SOLUTION: This carbon material is a new carbon material consisting of a large-sized carbon material used as a carrier and a nano-sized fiber carbon material which grows on the carrier and is produced by using a catalyst system which contains an active nanocatalyst and an optional co-catalyst other than the carrier. This carbon material is formed in such a manner that the catalyst system reacts with a carbon source at a high temperature and, thereby, a nanofiber carbon material is generated on the carrier.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-201108
(P2003-201108A)

(43)公開日 平成15年7月15日 (2003.7.15)

(51)Int.Cl.
C 01 B 31/02
B 01 J 23/755
// D 01 F 9/127

識別記号
101

F I
C 01 B 31/02
D 01 F 9/127
B 01 J 23/74

テ-マ-ト (参考)
101 F 4G069
4G146
321M 4L037

審査請求 有 請求項の数22 O.L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2002-272139(P2002-272139)
(22)出願日 平成14年9月18日 (2002.9.18)
(31)優先権主張番号 90125666
(32)優先日 平成13年10月17日 (2001.10.17)
(33)優先権主張国 台湾 (TW)

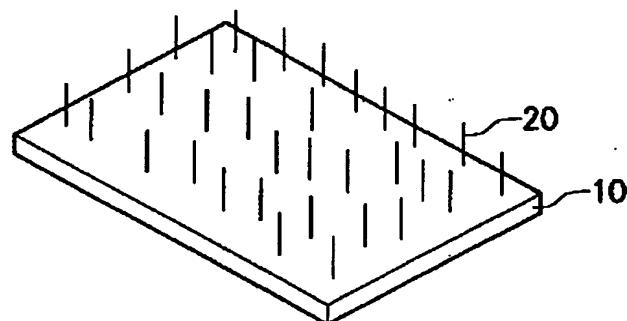
(71)出願人 390023582
財団法人工業技術研究院
台湾新竹縣竹東鎮中興路四段195號
(72)発明者 黄 建良
台湾台北縣新莊市中正路3段474号12樓
(72)発明者 丁 傑
台湾新竹市水源街2巷15号4樓
(72)発明者 江 日舜
台湾新竹市光復路2段321号
(74)代理人 100065226
弁理士 朝日奈 宗太 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カーボン材料

(57)【要約】

【課題】 ほかの材料との混合に際し、より均一に分散されるカーボン材料とその製造方法の提供。
【解決手段】 担体として用いられる大きなサイズのカーボン材料と、該担体上に成長するナノサイズのファイバーカーボン材料とからなる新規なカーボン材料であって、担体のほかに活性ナノ触媒および必要に応じて助触媒を含んでいる触媒システムを用いて製造される。高温下において、触媒システムが炭素源と反応することによって、担体上にナノファイバーカーボン材料が生成することにより、カーボン材料が形成される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ナノファイバーカーボンをカーボン担体上にグラフトさせてなるカーボン材料。

【請求項2】 前記カーボン担体の材料が、グラファイト、活性炭、メソフェーズカーボンマイクロビーズまたはカーボンファイバーである請求項1記載のカーボン材料。

【請求項3】 前記カーボン担体の形状が、シート状、球状、円柱状または不規則な粒子状である請求項2記載のカーボン材料。

【請求項4】 前記ナノファイバーカーボン材料が、カーボンナノファイバー、単層カーボンナノチューブまたは多層カーボンナノチューブである請求項1記載のカーボン材料。

【請求項5】 カーボン担体上に活性ナノ触媒を担持させて触媒システムを形成し、さらに、前記触媒システムを炭素源と反応させることによって前記カーボン担体上にカーボンを堆積させ、前記カーボン担体上にナノファイバーカーボン材料をグラフトさせるカーボン材料の製造方法。

【請求項6】 前記活性ナノ触媒が、遷移金属またはその塩である請求項5記載のカーボン材料の製造方法。

【請求項7】 前記遷移金属が、周期表のVIII族元素から選ばれた遷移金属である請求項6記載のカーボン材料の製造方法。

【請求項8】 前記塩が、硝酸塩、硫酸塩または酢酸塩の群から選ばれる請求項6記載のカーボン材料の製造方法。

【請求項9】 前記触媒システムが、さらに、助触媒を含んでなる触媒システムである請求項5記載のカーボン材料の製造方法。

【請求項10】 前記助触媒が、W、Bi、Cd、Cu、V、Mn、PdまたはPtの群から選ばれた少なくとも一種である請求項9記載のカーボン材料の製造方法。

【請求項11】 前記カーボン担体が、グラファイト、活性炭、メソフェーズカーボンマイクロビーズまたはカーボンファイバーの群から選ばれる請求項5記載のカーボン材料の製造方法。

【請求項12】 前記カーボン担体の形状が、シート状、球状、円柱状または不規則な粒子状の群から選ばれる請求項5記載のカーボン材料の製造方法。

【請求項13】 前記活性ナノ触媒を、堆積沈殿法によって前記カーボン担体に担持させる請求項5記載のカーボン材料の製造方法。

【請求項14】 前記堆積沈殿法が、前記カーボン担体を溶媒中に分散するステップ、前記活性ナノ触媒を構成する金属の塩溶液を添加するステップ、沈殿剤を添加するとともに、得られた混合液を加熱するステップおよび還元剤を添加して前記活性ナノ触媒を構成する金属の塩

を還元するステップからなる請求項13記載のカーボン材料の製造方法。

【請求項15】 前記溶媒が、水またはアルコールから選ばれる請求項14記載のカーボン材料の製造方法。

【請求項16】 前記沈殿剤が、アンモニア水溶液または炭酸水素ナトリウムから選ばれる請求項14記載のカーボン材料の製造方法。

【請求項17】 前記還元剤が、ジアミン、ホルムアルデヒドまたはフェニルホルムアルデヒドの群から選ばれる請求項14記載のカーボン材料の製造方法。

【請求項18】 前記炭素源が、炭化水素、一酸化炭素または前記カーボン担体の群から選ばれる請求項5記載のカーボン材料の製造方法。

【請求項19】 前記カーボン堆積が、0.5～20atmの圧力範囲で実施される請求項5記載のカーボン材料の製造方法。

【請求項20】 前記カーボン堆積が、600～1000℃の温度範囲で実施される請求項5記載のカーボン材料の製造方法。

【請求項21】 前記カーボン堆積の反応時間が1～60分である請求項5記載のカーボン材料の製造方法。

【請求項22】 前記ナノファイバーカーボン材料が、カーボンナノファイバー、単層カーボンナノチューブまたは多層カーボンナノチューブの群から選ばれる請求項5記載のカーボン材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規なカーボン材料およびその製造方法に関し、とくに、カーボン担体上にナノファイバーカーボン材料をグラフトさせたカーボン材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 直径が1～200nmのナノファイバーカーボン材料としては、たとえば、カーボンナノファイバー、単層カーボンナノチューブ(SWNTS)、多層カーボンナノチューブ(MWNTS)、そのほかの材料などがある。現在、ナノファイバーカーボン材料の製造には、主にアーク放電法、レーザー蒸発法および熱化学気相成長法(以下、熱CVD法という)などが用いられている。このうち、アーク放電法(非特許文献1および非特許文献2参照)およびレーザー蒸発法(非特許文献3参照)においては、いずれの場合にも、生成物の長さおよび直径の制御が困難であり、生産率も低かった。また、過剰に生成するアモルファスカーボンによって、さらに精製が必要となり、引き続き行なう拡大化のステップにおいても問題が生じるものであった。

【0003】 公知となっている熱CVD法によるナノファイバーカーボン材料の製造技術においては、担体として主にシリカ多孔体(非特許文献4参照)、ゼオライト、アルミナ(非特許文献5参照)または酸化マグネシ

ウム（非特許文献6参照）などが用いられており、いずれも含浸法によって触媒の前駆体を調製してから、高温下でH₂により還元して担体金属触媒を形成させるものである。担体としてシリカ多孔体などが用いられるのは、主に、シリカ多孔体などがいずれも安定性に優れた無機酸化物だからであり、したがって、担体によって、金属触媒が不活性化されて、ナノチューブの合成に作用しなくなるということではなく、反応後、生成物を酸で精製して担体を除去することにより、純粋なカーボンナノチューブを得ることができるからである。

【0004】Pt合金/Cの水素化物触媒の合成には、主に堆積沈殿法(deposition precipitation method)が用いられている（特許文献1参照）。この方法によれば、金属粒子のサイズを制御することができるため、触媒の分散度を高くすることができます。また、前記触媒を還元剤によって化学反応により還元し、金属状態にすることができるため、高温下で還元したときに起る金属の凝集を防ぐことができる。金属元素はイオン状態のときに比べて金属状態のときの方が活性が低いため、金属を不活性化する活性金属と担体との反応を抑制することができる。これらの理由により、堆積沈殿法は含浸法より優れたものであるといえる。しかし、前記触媒は550℃以上の温度下で反応を行なうと、カーボンの被覆(carbon coating)により触媒が不活性化されてしまうという欠点を有している。

【0005】ナノファイバーカーボン材料は、低密度、高強度、高いじん性および曲げやすさ、広い面積、高いそり(warpage)、高い熱伝導性および導電性などの優れた特性を有しており、したがって、複合材料、マイクロエレクトロニクスデバイス、フラットディスプレイ、ワイヤレス通信、燃料電池またはリチウム電池などに応用できる非常に価値のある材料である。

【0006】しかし、実際の製造においては、ほとんどの場合、ナノファイバーカーボン材料をそのほかの材料（たとえば、大きなサイズのグラファイトカーボンビーズまたはメソフェーズカーボンマイクロビーズ）中に分散させるプロセスは困難なものである。すなわち、カーボンナノチューブなどのナノファイバーカーボン材料は、それ自体の構造によって容易に小さい集合体を形成し、そのほかの大きなサイズの材料中に効果的に分散させることができない。したがって、ナノファイバーカーボン材料の分散にむらが生じるため、生成物の性能が低下し、材料を無駄にしてしまうという問題もあった。

【0007】

【特許文献1】米国特許第5068161号明細書

【非特許文献1】ジャネットら、「ネイチャー」、イギリス、1997年、第388巻、p. 756

【非特許文献2】ペズーネら、「ネイチャー」、イギリス、1993年、第363巻、p. 605

【非特許文献3】スマーリーら、「サイエンス」、アメ

リカ、1996年、第273巻、p. 483

【非特許文献4】リラ、「サイエンス」、アメリカ、1996年、第274巻、p. 1707

【非特許文献5】ウィルムスら、「ケミカル フィジックス レターズ」、オランダ、2000年、第317巻、p. 71

【非特許文献6】コロマーら、「ケミカル フィジックス レターズ」、オランダ、2000年、第317巻、p. 83

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主な目的は、ナノファイバーカーボン材料を応用する際に生じる分散させることができないという問題を解決することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決すべく、本発明は、化学反応により、サイズ、構造および性能がそれぞれ異なる2種類のカーボン材料が結合したカーボン材料であって、カーボン担体上にナノファイバーカーボン材料がグラフトしたカーボン材料を提供する。

【0010】本発明は、カーボン担体に活性化ナノ触媒を担持させて触媒システムを形成するステップおよび前記触媒システムを炭素源と反応させることによって前記カーボン担体上にカーボンを堆積させ、前記カーボン担体上にナノファイバーカーボン材料をグラフトさせるステップからなるカーボン材料の製造方法を提供する。

【0011】ナノファイバーカーボン材料が、独立した大きなサイズのカーボン材料（担体）の周囲にグラフトしているため、さらなる攪拌の必要なしに、ナノファイバーカーボン材料を均一に混合することができる。

【0012】本発明による方法は、カーボンナノチューブ合成に用いられる公知の熱CVD法とは異なる。すなわち、本発明のカーボン材料の製造方法では担体としてカーボン担体を用いるので、シリカ多孔体などの無機酸化物を用いる従来技術では必要であった担体除去操作を省くことができる。一方、担体自体がサイズの大きいカーボン材料であるため、得られるカーボン材料はそのほかの材料と均一に混合することができる。

【0013】本発明において、「大きなサイズのカーボン材料」とは、ナノファイバーカーボン材料（直径1～200nm）と比較して大きな、500nm～50μmのカーボン材料を意味しており、本発明においてカーボン担体として用いるものをいう。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を、図面を参照にしながら説明する。以下の説明において、とくに定義をしない限り、ここに用いられる科学技術用語はすべて、本発明が属する技術分野の知識を有する者が理解するものと同じ意味である。前述した出版物ならびに参考文献は、いずれも引用文をそのまま本明細書に記

載したものであって、コンフリクトがある場合には、本明細書における定義などは調整がなされるものである。

【0015】本発明のカーボン材料は、カーボン担体上にナノファイバーカーボン材料がグラフトしたものである。

【0016】本発明においてカーボン担体として用いられるカーボン材料としては、とくに限定されないが、グラファイト、活性炭、メソフェーズカーボンマイクロビーズ（以下、MCMBという）、カーボンファイバーなどをあげることができる。また、これらのカーボン材料の構造としては、とくに限定されないが、シート状、球状、円柱状または不規則な粒子状などの構造であることができる。図1～3に、異なる形状のカーボン担体から製造されるカーボン材料の概略図を示す。図1は、シート状のカーボン担体を用いたカーボン材料（シート状のグラファイト－ナノファイバーカーボン材料）、図2は、球状のカーボン担体を用いたカーボン材料（MCMB－ナノファイバーカーボン材料）、図3は、円柱状のカーボン担体を用いたカーボン材料（大きなサイズのカーボンファイバー－ナノファイバーカーボン材料）を示す。

【0017】本発明における「ナノファイバーカーボン材料」とは、直径が1～200nmであるカーボンナノファイバー、単層カーボンナノチューブまたは多層カーボンナノチューブのような中実および中空構造のファイバーカーボン材料のことを意味している。

【0018】本発明のカーボン材料において、ナノファイバーカーボン材料は、カーボン担体100重量部に対して、好ましくは5～50重量部、より好ましくは10～25重量部グラフトされる。5重量部未満ではナノファイバーカーボン材料をグラフトさせる効果が現れにくく、50重量部をこえるとナノファイバーカーボン材料のサイズとしては大きくなりすぎる。

【0019】本発明のカーボン材料は、図4に示すように、活性ナノ触媒30をカーボン担体10に担持させて触媒システムを形成させたのち、触媒システムと炭素源とを反応させることによってカーボン堆積を行ない、カーボン担体10上にナノファイバーカーボン材料20をグラフトさせることにより製造される。

【0020】本発明のカーボン材料の製造においては、従来行なわれてきた含浸法ではなく、堆積沈殿法により、活性ナノ触媒をカーボン担体に担持させて固定化させるため、引き続き起こるカーボンナノチューブなどのナノファイバーカーボン材料の成長をより効果的に制御することができる。なお、堆積沈殿法は、当該技術分野ではよく知られた技術である。

【0021】本発明で用いられる活性ナノ触媒は、遷移金属またはその塩でありうる。遷移金属としては、周期表におけるVIII族元素を用いることができる。VIII族元素としては、とくに限定されないが、たとえ

ば、Fe、Co、Niなどの遷移金属を用いることができる。前記遷移金属の塩としては、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩などを用いることができる。

【0022】触媒システム中の活性ナノ触媒（たとえば、遷移金属またはその塩）の量は、たとえば、カーボン担体100重量部に対して、好ましくは1～20重量部、より好ましくは5～10重量部である。5重量部未満、とりわけ1重量部未満ではカーボンナノチューブなどのナノファイバーカーボン材料を効率よく生成させることができが困難となる傾向があり、20重量部をこえると金属の含有量が多すぎて分散しにくくなる。

【0023】本発明で用いられる活性ナノ触媒には、触媒システムの活性および／または選択性を調整し、引き続いで起こるカーボンナノチューブなどのナノファイバーカーボン材料の生成をより効果的に制御するために、助触媒を添加することもできる。助触媒としては、たとえば、VIII族元素以外の金属元素であるW、Bi、Cd、Cu、V、Mnなど、VIII族元素であるPd、Ptなどを用いることができるが、これらに限定されるものではない。本発明における活性ナノ触媒または助触媒の添加量が、所望の効果に応じて調整できるものであることは、当該分野の技術に詳しい者であれば知り得るところである。助触媒は、たとえば、カーボン担体100重量部に対して、0.1～2重量部、とりわけ0.5～1重量部用いることが好ましい。

【0024】活性ナノ触媒をカーボン担体へ担持させる触媒システムの形成は、カーボン担体を溶媒中に分散させ、活性ナノ触媒を構成する金属の塩溶液を添加したのち、沈殿剤を添加し、得られる混合液を加熱し、還元剤を添加して活性ナノ触媒を構成する金属の塩を還元することにより行なうことができる。還元剤を添加して活性ナノ触媒を構成する金属の塩を還元したのち、濾過を行ない、乾燥させることにより、活性ナノ触媒が担持された大きなサイズのカーボン担体を得ることができる。

【0025】このプロセスにおいて、カーボン担体の表面特性により活性ナノ触媒がカーボン担体表面に堆積しない場合には、カーボン担体の表面を変性させる必要がある。たとえば、カーボン担体表面を水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水溶液などの塩基性水溶液または塩酸などの酸性水溶液によって変性させることにより、活性ナノ触媒が堆積しやすくなる。

【0026】カーボン担体を分散させる溶媒は、水およびアルコールからなる群から選択される。アルコールとしては、たとえば、エタノールなどを用いることができる。

【0027】カーボン担体を分散させる溶媒は、カーボン担体100重量部に対して2000～10000重量部、好ましくは4000～6000重量部用いることができる。2000重量部未満ではカーボン担体が分散しにくく、10000重量部をこえると引き続いで行なう

処理操作が容易でなくなる。

【0028】活性ナノ触媒を構成する金属の塩を溶解させる溶媒としては、水、エタノールなどを用いることができる。

【0029】活性ナノ触媒を構成する金属の塩溶液中、活性ナノ触媒を構成する金属の塩は、溶液全体を100重量部として、5～20重量部、好ましくは5～10重量部含有されることができる。5重量部未満では触媒量としては少ないために顕著な効果を得ることができず、20重量部をこえると濃度が高くなつて触媒の凝集が起こりやすくなる。

【0030】沈殿剤は、たとえば、アンモニア水溶液および炭酸水素ナトリウムの群から選択される。

【0031】沈殿剤の添加量は、金属塩における金属含有量100重量部に対して、好ましくは100～200重量部、より好ましくは100～150重量部である。100重量部未満では沈殿が起こりにくく、200重量部をこえると沈殿剤が過剰となり、無駄になる沈殿剤が生じる。

【0032】還元剤は、たとえば、ジアミン、ホルムアルデヒドおよびフェニルホルムアルデヒドの群から選択される。

【0033】還元剤の添加量は、金属塩における金属含有量100重量部に対して、好ましくは100～200重量部、より好ましくは100～150重量部である。100重量部未満では還元が不充分になるおそれがあり、200重量部をこえると還元剤が過剰となり、無駄になる還元剤が生じる。

【0034】前記触媒システムと反応させる炭素源は、C₂H₄、C₂H₂などの炭化水素、一酸化炭素、前記カーボン担体（グラファイト、活性炭、MCM-B、カーボンファイバーなど）より提供される炭素などであるが、これらに限定されるものではない。

【0035】炭素源は、触媒100重量部に対して、好ましくは500～2000重量部、より好ましくは800～1200重量部反応させる。500重量部未満では炭素源が少ないためにナノファイバーカーボンが成長しにくく、2000重量部をこえると炭素源が過多となつて分解されやすくなり、不定形炭素が生成される。

【0036】触媒システムと炭素源とを反応させてカーボン堆積を行なうことにより、ナノファイバーカーボン材料をカーボン担体上に成長させることができる。カーボン堆積の方法としては、たとえば、ナノカーボン材料の分野では周知であり、かつ連続して大量生産できるという長所をもつ熱CVD法を用いることができる。

【0037】カーボン堆積は、前記のプロセスにおいて製造した、活性ナノ触媒を担持させた大きなサイズのカーボン材料を、水またはエタノールなどの溶媒中に入れ、超音波振動をかけて基材上にカーボン材料を分散させてから、反応容器内に入れて行なわれる。

【0038】反応気体には、He、Ar、N₂などの不活性ガス、H₂および炭素源が含まれる。

【0039】不活性ガスの流量は、好ましくは50～500sccm、より好ましくは100～200sccmである。50sccm未満では流量率が少ないために反応時間が長くなるが、500sccmをこえると流量率が高すぎるために反応性が低くなる。

【0040】H₂の流量は、好ましくは20～150sccm、より好ましくは50～100sccmである。20sccm未満では還元状態を維持することが困難であり、150sccmをこえるとH₂濃度が高くなりすぎる。

【0041】炭素源の流量は、好ましくは10～100sccm、より好ましくは40～60sccmである。10sccm未満では炭素源が少ないために反応が起こりにくくなり、100sccmをこえると、不定形炭素が生成される。

【0042】ここでsccmとは、standard cc/minのことであり、1atm、25℃で規格化されたccm (cc/min) を表わしている。

【0043】カーボン堆積は、たとえば、0.5～20atm、好ましくは1～2atmの圧力下において行なわれる。

【0044】カーボン堆積は高温下で行なわれるのが好ましく、たとえば、600～1000℃、好ましくは600～800℃で行なわれる。反応温度が600℃未満では反応が起こりにくく、1000℃をこえると温度が高すぎるために不定形炭素が形成されやすくなる。

【0045】前記の反応条件において、カーボン堆積の反応時間は1～60分、好ましくは5～15分、たとえば10分である。反応時間が1分未満では反応が不完全になり、60分をこえると触媒が活性を失つて反応しなくなる。

【0046】カーボン堆積を行なうことにより、カーボン担体にナノファイバーカーボン材料がグラフトしたカーボン材料が形成される。

【0047】カーボン堆積ののち、得られたカーボン材料を酸性水溶液に浸し、沸騰させて還流させることにより、触媒を除去し、ナノファイバーカーボン材料を精製することができる。図5～7に、触媒を除去したのちに得られたカーボン材料を示す。

【0048】本発明で得られるカーボン材料においては、ナノファイバーカーボン材料を合成したのちに、担体の除去操作を行なう必要がない。したがって、反応後に担体である無機酸化物を除去しなければならない従来技術と比較して、本発明のカーボン材料の製造方法は経済的である。また、より重要なのは、この方法によって得られるカーボン材料は、応用する際に、そのまま用いることができるという点である。さらに、このカーボン材料は、担体のサイズが大きいことから、ほかの材料（たとえば、MCM-B）と混合する際に、容易に充分分散することができるという効果を有している。

【0049】本発明で得られるカーボン材料は用途が広い。とくに、リチウム電池、燃料電池の電極材料などに用いることができる。

【0050】カーボン材料の1つの優れた応用例としてリチウム電池がある。大きなサイズのカーボン材料を用いた従来のリチウム電池には解決すべき問題が、なお幾つか存在している。

【0051】第一に、大きなサイズのカーボン材料が、ほかの材料に容易に分散するとはいっても、電池の寿命は依然として短い。これは、グラファイト層間の距離が広がるために、電池のグラファイト表面がリチウムイオンを蓄積する能力を失ってしまうことに原因がある。この距離の広がりは、度重なる充電・再充電によって、リチウムイオンがグラファイト層と負極カーボン材料の間を繰り返し出入りすることから生じるものである。

【0052】第二に、大きなサイズのカーボン材料は、工業用電池の表面のグラファイト層には利用することができるが、内部側のグラファイト層へ利用することは困難である。したがって、エネルギー貯蔵密度の効果的な向上が妨げられることになる。さらに、大きなサイズのカーボン材料は導電性が低いため、内部の電気抵抗が低下せず、電池から出力される電力が消耗されてしまうといった問題もある。

【0053】しかしながら、これらの問題は、本発明のカーボン材料を用いることにより解決される。

【0054】ナノファイバーカーボン材料を、類似する性質あるいは相溶性を有する大きなサイズのカーボン材料にグラフトさせる、すなわち、予め結合(binding)あるいは包接(wrapping)させることで、大きなサイズのカーボン材料のグラファイト層間の距離が広がることを防止することができる。また、ナノファイバーカーボン材料を、類似する性質または相溶性を有する大きなサイズのカーボン材料にグラフトさせることにより、リチウムイオンの通路(channel)を多数形成して、導電性を向上させることもできる。

【0055】大きなサイズのカーボン材料をリチウム電池へ応用するときに問題となっていた点は、本発明のカーボン材料を用いることによって解決することができる。

【0056】

【実施例】以下に、実施例をあげてより詳細に説明を行なうが、この実施例は例示して説明をするだけのもので、何ら本発明の範囲を限定するものではない。

【0057】実施例1

MCMB(粒径 $1 - 10 \mu\text{m}$) 3gを水150ml中に分散させ、その分散液を15分間攪拌した。そして、28%のアンモニア水溶液5.5401gを添加し、その分散液を5分間攪拌した。さらに、その分散液を加熱して30分間沸騰させた。そののち、硝酸ニッケル(緑色)の10%水溶液3.4gをゆっくりと滴下し、5分後に2

8%のアンモニア水溶液5.3297gを添加した。4時間沸騰させたのち、分散液にホルムアルデヒド(還元剤)2.82gと28%のアンモニア水溶液3.0216gを添加し、最後に分散液を30分間沸騰させ、濾過し、乾燥させて触媒システム(活性ナノ触媒としてニッケルを担持したMCMB)を得た。濾液は無色であった。

【0058】前記触媒システム0.2gをエタノール10ml中に分散させ、超音波振動によって石英基材上に分散させた。ついで、熱CVD反応器中に移し、不活性雰囲気(Ar または N_2)を流入させて内部の空気を除去して炉を 600°C まで加熱した。最後に、原料気体を調整し($\text{Ar} : 150 \text{ sccm}$, $\text{H}_2 : 1.00 \text{ sccm}$, $\text{C}_2\text{H}_2 : 5.0 \text{ sccm}$)、カーボン堆積を行なった。カーボン堆積を行なったのち、 H_2 および C_2H_2 の流入を停止し、炉を切り、 150 sccm に調整した Ar を流入させて、反応温度を室温まで下げた。この操作により、MCMB上に多層カーボンナノチューブ(MWNTS)がグラフトされた。続いて、35~50%の硝酸を用いて、生成物をオイルバス中 140°C で8時間加熱することによって活性ナノ触媒を除去し、MCMB上にグラフトしたMWNTSの末端を開口させた。加熱および酸洗浄によってMWNTSがMCMBから剥落することはなかった。以上の操作により、図5~7に示すような本発明におけるカーボン材料が完成した。得られたカーボン材料の電子顕微鏡写真(2000倍)を図5に示す。

【0059】図5において、本発明によって形成されたカーボンナノチューブは、MCMB担体にグラフト(結合あるいは包接)する形で多層の構成となっていることが鮮明に写し出されている。このようにカーボンナノチューブがカーボン担体にグラフトしていることにより、後続の分散のステップにおいて、カーボンナノチューブの特性は維持される。この構造はまた、リチウム電池への応用において、グラファイト層間の距離の広がりを防止し、リチウムイオンが出入りできる通路をより多く提供することができ、さらに導電性を高めることもできる。

【0060】実施例2

MCMBに代えてシート状のカーボン材料(大きさ: $1 - 10 \mu\text{m}$)を用いたほかは実施例1と同様にした。得られたカーボン材料の電子顕微鏡写真(6000倍)を図6に示す。

【0061】実施例3

MCMBに代えてカーボンファイバー(長さ: $1 - 10 \mu\text{m}$)を用いたほかは実施例1と同様にした。得られたカーボン材料の電子顕微鏡写真(100000倍)を図7に示す。

【0062】図7において、本発明によって形成されたカーボンナノチューブは、その管径が約 50 nm であり、そのほとんどが依然として担体に付着しており、末端は開口している。すなわち、活性ナノ触媒は除去されてい

る。

【0063】以上、好適な実施形態によって本発明を説明したが、本発明の精神および範囲を逸脱しない限りにおいて、形式や細部について多種の変化が行なわれ得ることは、当該技術分野の知識を有する者であれば理解されるところであろう。

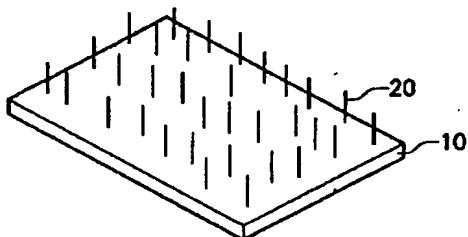
【0064】

【発明の効果】本発明のカーボン材料の製造方法によれば、担体を除去するステップが不要となる。また、担体自体が大きなサイズのカーボン材料であるため、本発明のカーボン材料はほかの材料と混合される際、より均一に分散されることができる。したがって、本発明のカーボン材料の製造方法は経済的であり、さらに、本発明によって生成されたカーボン材料は、後続の応用にそのまま用いることができる。

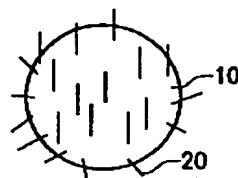
【0065】また、本発明によって形成されるカーボンナノチューブなどのナノファイバーカーボン材料は、リチウム電池への応用において、カーボン材料のグラファイト層間の広がりを防止し、リチウムイオンが出入りする通路を多数提供して、カーボン材料の導電性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

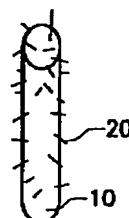
【図1】



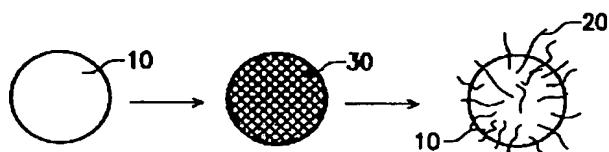
【図2】



【図3】



【図4】



10 【図1】本発明のカーボン材料の一実施の形態（シート状のグラファイトナノファイバーカーボン材料）を示す概略図である。

11 【図2】本発明のカーボン材料の一実施の形態（MCM B-ナノファイバーカーボン材料）を示す概略図である。

12 【図3】本発明のカーボン材料の一実施の形態（大きなサイズのカーボンファイバーナノファイバーカーボン材料）を示す概略図である。

13 【図4】本発明のカーボン材料の製造プロセスを示す概略図である。

14 【図5】本発明の実施例1により合成したカーボン材料の走査型電子顕微鏡写真である。

15 【図6】本発明の実施例2により合成したカーボン材料の走査型電子顕微鏡写真である。

16 【図7】本発明の実施例3により合成したカーボン材料の走査型電子顕微鏡写真である。

【符号の説明】

10 カーボン担体

20 ナノファイバーカーボン材料

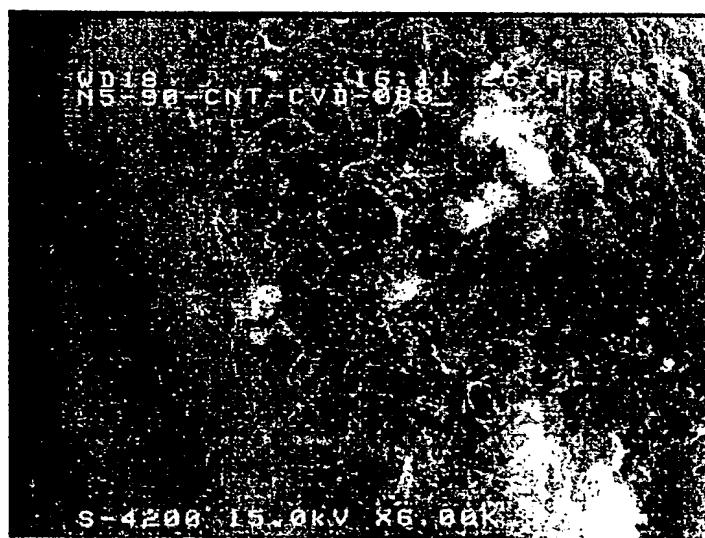
30 活性ナノ触媒

【図5】



BEST AVAILABLE COPY

【図6】



【図7】



BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA01 AA03 AA08 BA08A
BA08B BA21A BA21C BB02A
BB02B BB10A BB12A BB16C
BC25A BC29A BC31A BC36A
BC54A BC60A BC62A BC65A
BC68A BC68B BC69A BC72A
BC75A BD04A BD04B BE08A
BE10C BE15C CD10 EA03X
EA03Y EA04X EA04Y FA02
FB08 FB46 FB60 FC03 FC10
4G146 AA11 AD15 AD35 BA12 BB22
BB23 BC08 BC23 BC25 BC26
BC44 BC48 CB12 CB37
4L037 CS03 FA02 FA04 FA20 PA05
PA12 UA04